

福岡市における食事からの残留農薬一日摂取量調査(2012)

森川英俊・中村正規

福岡市保健環境研究所保健科学課

Studies on Daily Intake of Pesticides from Meal in Fukuoka City (2012)

Hidetoshi MORIKAWA, Masanori NAKAMURA

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

福岡市民が食品から摂取している農薬の量を把握するために、平成 24 年度に福岡市内を流通した食品を対象に、マーケットバスケット方式による農薬の一日摂取量調査を実施した。対象農薬は、出荷量の多い農薬等 40 農薬とした。調査試料は、平成 19 年度国民健康・栄養調査（北九州ブロック）」に基づき、福岡市内の食料品店で購入した 167 品目について I～XIV の食品群に分類した後、必要に応じて調理し、調製した。分析方法は通知試験法「GC/MS による農薬等の一斉試験法（農作物）」に準じて行い、農薬の定性・定量には GC-MS/MS を用いた。分析の結果、4 種の群から農薬を検出した。それぞれの農薬の検出値をもとに一日摂取量を算出し、一日摂取許容量(ADI)と比較したところ、対 ADI 比は 0.08%～0.14% の範囲であり安全上問題ない量と考えられた。

農薬が検出された群では、どの食品由来か個別分析を行ったところ、個別食品で基準値を超過するものはなかった。また、各群での農薬の検出値と食品の混合割合より、個別食品中の残留農薬の濃度を推定することが可能となり、今回の調査では、定量限界を低く設定することで、多くの食品で基準値との比較を行うことができた。

Key Words : 残留農薬 pesticide residues, 一日摂取量 daily intake, 一日摂取許容量 ADI, ガスクロマトグラフ・タンデム型質量分析計 GC-MS/MS

1 はじめに

福岡市民が日常の食事を介して農薬等をどの程度摂取しているかを把握し、情報提供することは、市民の食の安全安心を確保する上で重要である。一方、厚生労働省は国民栄養調査を基礎としたマーケットバスケット方式による一日摂取量調査（食品残留農薬等一日摂取量実態調査）を行っている。この調査は、加工食品、青果物、魚介類、肉類および飲料水など食品全般を対象に、これらの食品を通じて実際に摂取する農薬等の量を求める方法である。この調査結果は、食品衛生法に基づく食品中の残留農薬の基準値の設定や見直しを行う上で、毒性試験結果や ADI などとともに重要な基礎データとなる。

福岡市においても同様の調査方法を用い、平成 17 年度より市民の食事からの農薬摂取量を調査しており、平成 24 年度も調査を実施したので結果を報告する。検出した農薬については、その食品群の摂取量および一日摂取許

容量(ADI)をもとに安全性の評価を行った。なお、調査対象農薬は国立環境研究所のホームページ (<http://w-chemdb.nies.go.jp/>) の情報から福岡県での出荷量の多い農薬、本所での検出事例の多い農薬、及び GC-MS/MS での分析が可能な農薬といった条件で絞り込み 40 農薬とした。

2 実験方法

2.1 試料

福岡市内の食料品店において、「平成 19 年度国民健康・栄養調査（北九州ブロック）」を参考に代表的な食品 167 品目を購入した。調理が必要なものは加熱等を行い、食品群ごとに「平成 19 年度国民健康・栄養調査（北九州ブロック）」の摂取割合に従って混合し均一化した。各群の一日摂取量と主な購入食品を表 1 に示した。

表1 一日摂取量と主な購入食品

食品群	一日摂取量(g)*	主な購入食品
I	333.4	精白米めし, もち
II	166.2	中華麺, パン, じゃがいも, こんにゃく
III	31.1	練りようかん, 砂糖, ケーキ, プリン
IV	11.12	ごま油, オリーブ油, バター, マーガリン
V	64.7	豆腐, 油揚げ, 納豆, 豆乳
VI	113.6	みかん, りんご, バナナ, 桃缶詰
VII	96.0	かぼちゃ, にんじん, トマトミックスジュース
VIII	193.9	なす, たまねぎ, 大根, キムチ, 梅干
IX	664.2	茶, コーヒー, コーラ, ビール
X	75.4	あじ, はまち, しらす干し, 蒲鉾
X I	131.1	鶏卵, 豚肉, 牛肉, 鶏肉
X II	113.6	牛乳, ヨーグルト, アイスクリュー, チーズ
X III	99.8	酢, ケチャップ, みりん, 醤油, 味噌
X IV	—	ミネラルウォーター

*平成19年国民健康・栄養調査集計(北九州ブロック)一日摂取量の値

2.2 試薬等

標準品:表2に示すとおり,40農薬(代謝物等通知に規定されている項目を含めると42化合物)について,林純薬工業(株),和光純薬工業(株),関東化学(株)製を使用した。

標準原液:標準品20mgを精秤し,1000mg/Lとなるようにアセトンで溶解し調製した。

標準混合溶液:各標準原液を混合し,標準混合溶液とした。それをアセトンおよびヘキサン(1:1)混液で適宜希

釈し,ポリエチレングリコール300を0.01%となるように添加したものを検量線作成用の標準混合溶液とした。また,標準混合溶液をアセトンで希釈して添加回収試験用の添加溶液を作製した。

0.5mol/Lリン酸緩衝液:リン酸水素二カリウム52.7gおよびリン酸二水素カリウム30.2gを量り採り,水約500mLに溶解し,1mol/L塩酸を用いてpHを7.0に調整した後,水を加えて1Lとした。

無水硫酸ナトリウム/オクタデシルシリル化シリカゲル積層(DRY/C18)ミニカラム:ジーエルサイエンス(株)製InertSep DRY/C18(3g/1g)をあらかじめアセトニトリル10mLでコンディショニングして使用した。

グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層(GC/NH₂)ミニカラム:ジーエルサイエンス(株)製InertSep GC/NH₂(1000mg/1000mg)をあらかじめアセトニトリルおよびトルエン(3:1)混液10mLでコンディショニングして使用した。

ポリエチレングリコール300:和光一級を使用した。その他の試薬:残留農薬試験用を使用した。

2.3 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計:Bruker Daltonics社製scion TQ

ホモジナイザー:KINEMATICA社製POLYTRON PT3100

2.4 測定条件

GC-MS/MSの測定条件は表3および表4に示した。

表2 調査対象農薬

農薬名*	主な用途	農薬数
EPN, XMC, イソプロカルブ, エトフェンプロックス, エトプロホス, エトリムホス, キナルホス, クロルピリホス, クロルピリホスメチル, クロルフェンソ, シペルメトリン, テフルトリン, テルブホス, パラチオン, ハルフェンプロックス, ピリダフェンチオン, ピリダベン, ピリミカルブ, フルシトリエート, プロチオホス, ベンダイオカルブ, メチダチオン	殺虫剤	22
イソフェンホス, クロロネブ, テブコナゾール, ピリメタニル, フルジオキソニル, プロシミドン, プロモブチド, ボスカリド	殺菌剤	8
エスプロカルブ, シメトリン, ピリミノバックメチル, プタミホス, プロパジン, ペンディメタリン, メトラクロール, メフェナセツト,	除草剤	8
ウニコナゾールP, パクロブトラゾール	成長調整剤	2

*下線があるもの(33農薬)は平成24年12月時点において国内で登録がある農薬を示す。

表3 ガスクロマトグラフおよび質量分析計の条件

・ガスクロマトグラフ	
注入口温度	250°C
カラム	J&W Scientific 社製 DB-5MS+DG (0.25mmi.d×30m, 0.25µm)
カラム温度	50°C (1min)-25°C/min-125°C-10°C/min-300°C(10min)
キャリアーガス流量	1 mL/min(ヘリウム)
注入量	2 µL (スプリットレス)
・質量分析計	
イオン化電流	50µA
イオン化モード	EI
イオン源温度	225°C
インターフェース温度	250°C

表4 各農薬の質量分析計の測定条件

No.	農薬名	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	CE (eV)	No.	農薬名	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	CE (eV)
1	EPN	157	110	-11	21	パラチオン	291	109	-15
2	XMC	122	107	-25	22	ハルフェンプロックス	263	129	-25
3	イソフェンホス	213	185	-10	23	ピリダフェンチオン	340	199	-10
	イソフェンホスオキソン	229	121	-15	24	ピリダベン	309	147	-15
4	イソプロカルブ	121	77	-20	25	ピリミカルブ	166	71	-25
5	ユニコナゾールP	234	137	-20	26	ピリミノバックメチル(E)	302	256	-15
6	エスプロカルブ	222	91	-10		ピリミノバックメチル(Z)	302	256	-15
7	エトフェンプロックス	163	135	-10	27	ピリメタニル	198	118	-40
8	エトプロホス	158	114	-10	28	ブタミホス	286	202	-10
9	エトリムホス	292	181	-10	29	フルジオキシニル	248	154	-20
10	キナルホス	298	156	-10	30	フルシトリネート	199	157	-15
11	クロルピリホス	314	258	-15	31	プロシミドン	283	96	-15
12	クロルピリホスメチル	286	241	-20	32	プロチオホス	309	239	-15
13	クロルフェンソン	175	75	-25	33	プロパジン	214	172	-10
14	クロロネブ	191	113	-15	34	ブロモブチド	232	176	-15
15	シペルメトリン	163	127	-10	35	ベンダイオカルブ	166	151	-10
16	シメトリン	213	170	-15	36	ペンディメタリン	252	118	-30
17	テブコナゾール	250	125	-15	37	ボスカリド	140	112	-15
18	テフルトリン	177	127	-15	38	メチダチオン	145	85	-15
19	テルブホス	231	175	-15	39	メトラクロール	162	133	-11
20	パクロブトラゾール	236	125	-10	40	メフェナセット	192	136	-10

2.5 試験溶液の調製

2.5.1 I, II, III, IV, V, X, XI, XIIおよびXIII群の場合

通知法「GC/MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)」の「(1)穀類, 豆類及び種実類の場合」に準じて行い, 脱脂および脱水操作については井口らの方法²⁾を参考にし, 無水硫酸ナトリウム/オクタデシルシリル化シリカゲル積層(DRY/C18)ミニカラムを使用した。試験溶液は,

0.01%PEG300 含有アセトンおよびヘキサン(1:1)混液を1mL加えて調製した。

2.5.2 VI, VII, VIIIおよびIX群の場合

通知法の「(2)果実, 野菜, ハーブ, 茶及びホップの場合」の方法で行い, 試験溶液は, 0.01%PEG300 含有アセトンおよびヘキサン(1:1)混液を2mL加えて調製した。

2.5.3 XIV群の場合

試料 4g にアセトニトリル 20mL, 0.5mol/L リン酸緩衝液 20mL および塩化ナトリウム 10g を加え振とうした。以降の操作については, 2.5.2 と同様の方法で行った。

2.6 定量

試験溶液 2 μ L を GC-MS/MS に注入し, 得られたクロマトグラムのピーク面積から絶対検量線法により各農薬の濃度を求め, 試料中の含量を算出した。

3 結果および考察

3.1 添加回収試験

各群 0.05 μ g/g となるように 40 農薬 (42 化合物) の標準品を添加し, 回収試験を実施した。添加回収試験の結果および定量限界について表 5 に示した。I ~ XIV 群の平均回収率は 78.5% ~ 132.9% であった。

3.2 一日摂取量調査

I ~ XIV 群の試料について 40 農薬を分析した結果, 検出した農薬について表 6 に示した。

検出した農薬の一日摂取量を算出し, 平均体重を 50kg とした場合の ADI と比較したところ, 表 6 に示したとおり ADI 比は 0.08% (プロシミドン) ~ 0.14% (シペルメトリン) の範囲であった。このことから, 今回調査した農薬の一日摂取量は, いずれも安全上問題のない量であったと考えられた。

また, 厚生労働省の調査と同様に, 不検出であった農薬および一部の群より検出されたが他の群からは不検出であった農薬について, 定量限界の 20% の濃度で農薬が残留していると仮定し, 検出した農薬の一日摂取量と合算し ADI 比を算出した場合においても, 0.003% (フルジオキシニル) ~ 30.5% (キナルホス) の範囲であった。

3.3 由来食品の確認

農薬が検出された群において, どの食品由来か個別分析を行った結果を表 7 に示した。個々の食品の基準値を超過するものはなかった。

今回の調査では, 定量限界を低く設定することで, 農薬の検出値と食品の混合割合より, 個別食品中の残留農薬の濃度を推定し, 多くの食品で基準値との比較を行うことができた。

また, 各群での検出値との整合性を確認したところ, 一部で検出値の整合性が取れないものもあった。個別食品中の濃度が不均一だった可能性が一因として考えられた。

表 7 個別食品での検出状況

群	農薬名	個別食品名	検出値 (μ g/g)	基準値 (ppm)
IV	シペルメトリン	オリーブ油	0.015	0.5
		ゴマ油	0.010	0.5
		サフラワー油	0.023	0.5
IV	クロルピリホス	オリーブ油	0.022	20
VI	プロシミドン	いちご	0.075	10
VII		ピーマン	0.108	5
VIII		きゅうり	0.044	5
VII	シペルメトリン	にら	0.623	6.0
VIII	ボスカリド	レタス	0.038	20

4 まとめ

平成 24 年度に福岡市内を流通する食品を対象として, マーケットバスケット方式による農薬の一日摂取量調査を実施した。40 農薬の分析の結果, 4 種の群から農薬を検出した。それぞれの農薬の検出値をもとに一日摂取量を算出し, 一日摂取許容量(ADI)と比較したところ, 対 ADI 比は 0.08% ~ 0.14% の範囲であり安全上問題ない量と考えられた。

摂取する食品の種類や量は, 地域別に異なっており, 市内を流通する食品を対象として農薬の一日摂取量を把握しておくことは, 市民の食の安全安心を確保する上で重要なことであり, 今後も本調査を実施していくことが必要である。

謝辞

本調査を行うにあたり, 食品の購入・調理・混合等を実施して下さった福岡市保健福祉局食品安全推進課, 食肉衛生検査所, 食品衛生検査所, 各区保健福祉センター衛生課の職員の皆様に感謝します。

(表5の続き)

上段：回収率(%), 下段：定量下限

No.	農薬名	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	X I	X II	X III	X IV	平均
27	ピリメタニル	95.0 0.001	82.8 0.001	94.6 0.001	103.4 0.001	98.5 0.001	87.8 0.001	99.3 0.001	91.3 0.001	110.6 0.001	81.8 0.001	96.2 0.001	80.6 0.001	96.3 0.001	93.9 0.001	93.7
28	ブタミホス	89.5 0.002	82.7 0.002	81.2 0.002	99.3 0.002	92.8 0.002	91.9 0.002	98.4 0.002	86.0 0.002	106.0 0.002	87.0 0.002	86.8 0.002	72.3 0.002	96.0 0.002	84.3 0.002	89.6
29	フルジオキサニル	95.1 0.001	97.3 0.001	92.2 0.001	83.3 0.001	107.4 0.001	89.8 0.001	99.8 0.001	95.8 0.001	103.3 0.001	90.4 0.001	103.4 0.001	87.2 0.001	116.5 0.001	93.6 0.001	96.8
30	フルシトリネート	101.0 0.003	158.2 0.003	113.4 0.003	99.0 0.003	171.0 0.003	103.4 0.003	105.3 0.003	133.0 0.003	119.9 0.003	126.2 0.003	126.1 0.003	107.8 0.003	184.3 0.003	84.4 0.003	123.8
31	プロシミドン	101.9 0.001	88.4 0.001	89.1 0.001	80.7 0.001	95.3 0.001	88.7 0.001	113.4 0.001	109.3 0.001	112.9 0.001	83.6 0.001	101.4 0.001	84.0 0.001	96.6 0.001	92.8 0.001	95.6
32	プロチオホス	99.8 0.001	98.9 0.001	97.8 0.001	82.3 0.001	103.8 0.001	89.6 0.001	98.2 0.001	98.2 0.001	110.3 0.001	93.4 0.001	95.2 0.001	91.2 0.001	111.3 0.001	91.6 0.001	97.3
33	プロパジン	101.4 0.001	84.3 0.001	104.5 0.001	82.4 0.001	93.5 0.001	81.5 0.001	94.1 0.001	101.8 0.001	107.6 0.001	81.2 0.001	97.8 0.001	81.1 0.001	97.9 0.001	85.6 0.001	92.5
34	プロモブチド	99.4 0.008	81.5 0.008	84.2 0.008	92.2 0.008	92.5 0.008	96.9 0.008	104.3 0.008	96.6 0.008	113.9 0.008	84.9 0.008	93.7 0.008	84.0 0.008	93.9 0.008	92.1 0.008	93.6
35	ベンダイオカルブ	109.4 0.003	110.5 0.003	93.5 0.003	80.7 0.003	119.1 0.003	106.4 0.003	92.7 0.003	150.5 0.003	111.1 0.003	80.7 0.003	103.9 0.003	88.8 0.003	152.2 0.003	86.9 0.003	106.2
36	ペンディメタリン	100.3 0.001	84.0 0.001	83.6 0.001	94.3 0.001	94.1 0.001	90.3 0.001	103.2 0.001	97.1 0.001	103.7 0.001	91.0 0.001	88.0 0.001	77.0 0.001	95.7 0.001	81.5 0.001	91.7
37	ボスカリド	114.8 0.001	119.1 0.001	113.0 0.001	70.4 0.001	134.4 0.001	101.1 0.001	111.6 0.001	85.5 0.001	113.2 0.001	126.7 0.001	118.6 0.001	115.1 0.001	119.1 0.001	96.6 0.001	109.9
38	メチダチオン	102.2 0.003	90.4 0.003	85.0 0.003	83.2 0.003	104.8 0.003	84.7 0.003	108.7 0.003	93.4 0.003	104.1 0.003	88.7 0.003	87.1 0.003	95.7 0.003	46.8 0.003	95.4 0.003	90.7
39	メトラクロール	94.5 0.002	80.0 0.002	80.3 0.002	79.1 0.002	88.5 0.002	89.8 0.002	99.4 0.002	91.7 0.002	113.1 0.002	78.9 0.002	88.2 0.002	75.6 0.002	91.8 0.002	85.3 0.002	88.3
40	メフェナセツト	114.3 0.001	114.4 0.001	105.9 0.001	73.0 0.001	112.7 0.001	99.6 0.001	112.1 0.001	98.0 0.001	113.4 0.001	99.7 0.001	114.0 0.001	93.7 0.001	115.4 0.001	104.4 0.001	105.0

表6 検出農薬および一日摂取量

農薬名	食品群	検出濃度 ($\mu\text{g/g}$)	食品摂取量 (g)	農薬一日摂取量 (μg)	摂取量合計 (μg)	ADI (mg/kg/体重/day)	対ADI比 *1 (%)
クロルピリホス	IV	0.005	11.12	0.06	0.06	0.001(日本)	0.11
シベルメトリン	IV	0.011	11.12	0.12	3.48	0.05(日本)	0.14
	VII	0.035	96.00	3.36			
プロシミドン	VI	0.001	113.60	0.11	1.37	0.035(日本)	0.08
	VII	0.005	96.00	0.48			
	VIII	0.004	193.90	0.78			
ボスカリド	VIII	0.015	193.90	2.91	2.91	0.044(日本)	0.13

*1対ADI比は平均体重を50kgとして算出した。

文献

- 1) 井口えい子, 他 ジーエルサイエンス株式会社: 残留農薬分析における固相ミニカラム操作の簡略化の検討, 日本食品衛生学会 104 回学術講演会講演要旨集, 96, 2012
- 2) 厚生労働省通知食安発第 0124001 号: 食品中に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について, 平成 17 年 1 月 24 日
- 3) 久保記久子, 畑野和広: GC/MS/MS による農産物中の残留農薬の一斉分析, 福岡市保健環境研究所報, 31, 88-94, 2006
- 4) 畑野和広, 久保記久子: GC/MS/MS による農産物中の残留農薬の一斉分析(II), 福岡市保健環境研究所報, 32, 89-94, 2007
- 5) 内山賢二, 中村正規: GC-MS/MS による農産物中の残留農薬の一斉分析(III), 福岡市保健環境研究所報, 34, 99-104, 2009
- 6) 内山賢二, 中村正規: 福岡市における食事からの残留農薬一日摂取量調査(2009), 福岡市保健環境研究所報, 35, 97-103, 2009
- 7) 森川英俊, 中村正規: 福岡市における食事からの残留農薬一日摂取量調査(2011), 福岡市保健環境研究所報, 36, 97-103, 2010